

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-236799

(43)Date of publication of application : 26.08.2003

(51)Int.Cl.

B81C 1/00
B05B 7/04
B05C 9/12
B05D 1/02
G03F 7/26
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-042703

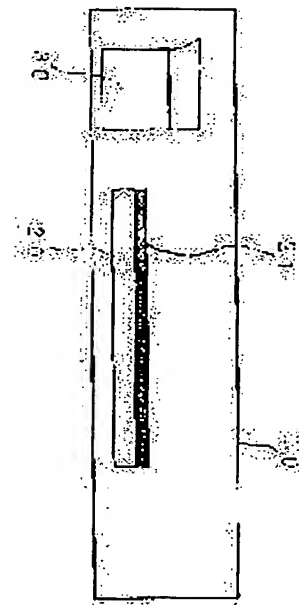
(71)Applicant : SASAKI MINORU
HANE KAZUHIRO

(22)Date of filing : 20.02.2002

(72)Inventor : SASAKI MINORU
HANE KAZUHIRO**(54) RESIST FILM FORMING METHOD BY SPRAY COATING, AND RESIST FILM FORMING DEVICE BY USING THE METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve such problems with a resist film formed on a sample of three-dimensional structure by spray coating that since a large number of pores are formed in the resist film though a cut is not produced at a projected part, the quality thereof cannot be used in the post-process of a photo lithography, and that if the sample is increased in area or has deep irregularities and includes sharp narrow structures, it becomes difficult to coat a resist without producing the cut and pores.

SOLUTION: A specified time after a film is formed on the sample of three-dimensional structure by spray coating, a measure is taken to promote the diffusive movement of resist agent on the sample. Thus the local uniformities of the pores included in the resist film of the sample and a film thickness can be corrected so that the film can be used for finishing the lithography.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the membrane formation equipment of the resist film which carried the membrane formation approach of the resist film and this by spray coating out. The membrane formation equipment of the resist film which carried the membrane formation approach of the resist film and this by spray coating of this invention out aims at correcting the local ununiformity of the minute hole included in the resist film which formed membranes by spray coating on the sample with a spacial configuration, or thickness, and attaining equalization of thickness.

[0002]

[Description of the Prior Art] Semi-conductor ultra-fine processing technology is developed so that three-dimensional structure can manufacture [rather than] a flat surface like Si wafer with irregularity with deep micro-machining to an object fundamentally. The spacial configuration which had not only the deep structure made from a flat surface by etching but complicated irregularity for realizing a highly efficient device is called for. For example, in case an optical system is integrated, after securing the optical path along which light passes in a spacial configuration, it is necessary to arrange a component. The problem biggest by the beginning at the time of processing a sample with a spacial configuration is membrane formation of a resist. That is, even if there is deep irregularity, it is necessary to form uniform resist [which can realize the Bataan imprint of the configuration of arbitration] film which is thin and does not have a piece on a sample front face. a photolithography -- many **** -- the advantage which is not in machining [are the technique which developed into a certain altitude, and there is little processing distortion, and] in a package that mass production method is possible -- **** -- it is. He is trying for the spin coat method currently widely used for membrane formation of the resist to obtain the uniform film by balance of a centrifugal force and viscous force to a plane wafer. Even if adapted in a spin coat method, thickness changes depending on a configuration, in heights, a piece arises on the resist film, and resist **** produces the irregularity of a sample in a crevice in order to change the direction of these [to a front face] two force. For this reason, the spin coat method could not be applied to the work piece with a three-dimensional configuration, but it was restricted to the sample which has a flat-surface configuration mostly that this processing technique is applicable.

[0003] In order to avoid this, current examination is being carried out spray coating and it is the approach of carrying a resist on a sample front face in the form of a particle, and forming the resist film. As shown in drawing 6 , by supplying the compressed air for the resist which contains ** thinner from the delivery pipe 40 of a resist from the delivery pipe 60 of the compressed air again, the fuel spray of the particle of the resist which contains thinner from the spray beef fat 70 is carried out to the shape of a fog, a resist particle **** spray coating on the front face of a sample 20, and the film is carried out to the spray beef fat 70 on it. The photograph of the front face of the film of the resist formed of spray coating is shown in drawing 7 . The photograph of drawing 7 is in the condition of the resist film in the level surface. On this condition, only the film as for which many holes were vacant in the flat level surface part is obtained. On the contrary, if conditions are decided that a hole is not vacant in a flat-surface part,

it may lapse into the situation that a resist is attached neither in a hole nor the corner section in a wall surface. In spray coating, since resist material adheres on a sample front face in the form of a particle, as shown in drawing 7, the random of a resist particle or the irregularity resulting from adhesion arises, uneven thickness is formed locally and a hole may produce the condition of the front face of the resist film immediately after spray coating in the film. Although the probability for a hole to be generated in the film will decrease if the amount of a resist is made [many], mischievous thick-film-ization of the resist film causes unevenness of exposure / development conditions, it will be made thick, and since the adhesion force of the film which divided and gave two coats of the pattern width of face which can obtain and imprint the condition fake colander of exaggerated exposure on multiple times is weak, it will flow in development and a wrinkling will produce. Control of stability or repeatability is difficult for spray coating in order to use fundamentally the condition of not balancing.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For a certain reason, if it also remains as it is that the irregularity resulting from the particle of a resist arises on the resist film formed of spray coating on the sample with a spacial configuration, uneven thickness is formed locally and a hole is generated in the film, it cannot be used for photolithography processing, either. Especially the thing for which a resist will be applied so that neither a piece nor a hole may be produced if a sample large-area-izes or comes to include structure irregularity is deep and steep [irregularity] and narrow becomes difficult. For this reason, implementation of the technique which will form the resist film on a sample with a spacial configuration at stability by the time lithography is possible is called for.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention by performing treatment which places a certain time and stimulates the spreading diffusion of the resist agent on a sample on a sample with a spacial configuration after forming membranes by spray coating A problem is solved by realizing the membrane formation equipment of the resist film which carried out the membrane formation approach of the resist film which corrects the local ununiformity of the minute hole included in the resist film of a sample, or thickness, attains equalization of thickness, and was made to perform film refining, and this. As treatment to which the spreading diffusion of the resist agent on the sample of this invention is urged The approach of putting a sample time being in the ambient atmosphere included so much about a thinner steam, and urging the spreading diffusion of a resist agent, The approach of urging the spreading diffusion of a resist agent by newly applying a resist solution with a slow rate of drying, and placing a sample a certain time on the film of a sample, Various kinds of approaches, such as the approach of forming the film by spray coating on a sample further on the conditions to which prevention desiccation became slow low about the laying temperature of a sample, and urging the spreading diffusion of a resist agent, are performed. With the membrane formation equipment of the resist film which carried the membrane formation approach of the resist film and this by spray coating of this invention out, even if it is the membraneous quality of the resist which cannot be used for lithography processing, by after treatment, membraneous quality can be improved and the activity to lithography processing can be enabled.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the explanatory view having shown the configuration of one example of the membrane formation equipment of the resist film which enforced the membrane formation approach of the resist film by spray coating of this invention. In drawing 1, 10 is the container which can be sealed. 20 is the sample which was able to attach the resist film by spray coating. 21 is the resist film formed in the front face of a sample 20. The resist film 21 of a sample 20 is formed of the conventional spray coating shown in drawing 6. As shown in drawing 7, the irregularity resulting from the particle of a resist produces the front face of the resist film 21, uneven thickness is formed locally, and there is a location which the hole has produced on the resist film. 30 is the pint bottle into which the thinner for resists was put. The sample 20 which was able to attach the resist film by spray coating is held for several hours together with the pint bottle 30 which put in the thinner which is the solvent of a resist in the container 10, before acting as the PURIBE king of the resist film.

Consequently, the fluidity of a resist is raised by the steam of the thinner to which the resist film 21 of a sample 20 comes out of a pint bottle 30 with the thinner vapor pressure in a container 10.

[0007] The resist film 21 which was formed by spray coating of a sample 20 of this operation and which has uneven thickness locally flows a sample front-face top by surface tension or the effectiveness of diffusion by raising the fluidity of a resist. This motion is very late. Spreading diffusion of the resist is carried out to the part of the hole which is scarce by this from the part to which the resist on a sample 20 was attached superfluously locally, and film refining is performed. Although a resist will go out by heights if a sample 20 is left in this condition for a long time, as for a hole minute if heights are also attached enough, before reaching the phase where the resist film goes out, the resist film from the first can stop closure refining processing. The uniform and smooth resist film which has neither a hole nor a piece on a sample front face by this technique can be formed. The photograph of the front face of the resist film which enforced the membrane formation approach of the resist film by spray coating of the example of drawing 1, and performed refining processing is shown in drawing 5. The photograph of drawing 5 is the film which held and obtained the film formed of the conventional spray coating shown in drawing 6 R> 6 in the 2-hour thinner ambient atmosphere. The scale factor is the same. If the resist film of drawing 5 is compared with the resist film of drawing 7, it is clear that refining of the resist film was performed, and all the holes seen by drawing 7 are closed. It is possible to act as the PURIBE king of this film, and to use for patterning.

[0008] Drawing 2 is the explanatory view showing the configuration of the membrane formation equipment of the resist film which enforced other approaches of the membrane formation approach of the resist film by spray coating of this invention. The membrane formation equipment of the resist film of drawing 2 enforces the approach of carrying out the spray only of the thinner to a sample front face, and holding it on it, after membrane formation of a resist is completed. In drawing 2, the same agreement is attached to the same part as drawing 1, and the explanation is omitted. As for the delivery pipe of a resist, and 50, in drawing 2, 40 is [the delivery pipe of thinner and 60] the delivery pipes of the compressed air (or nitrogen). 41 and 51 are bulbs. 70 is a spray head. 53 is the film of the thinner formed on the sample 20. 52 shows a thinner particle. It connects with the spray beef fat 70 through a bulb 41, and the delivery pipe 40 of a resist is. It connects with the spray beef fat 70 through a bulb 51, and the delivery pipe 50 of thinner is and is. It connects with the spray beef fat 70, and the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen) is, and is. In the process which forms the resist film 21 in the first front face of a sample 20 with a spray, the bulb 41 of the delivery pipe 40 of a resist is opened, and the bulb 51 of the delivery pipe 50 of thinner is opened by ratio which thins a resist solution with a predetermined rate with thinner and which carries out amount supply. Or the resist to supply was thinned with thinner from the first, and the bulb 51 may be closed. In this condition, by supplying the compressed air (or nitrogen) from the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen), the fuel spray of the particle of the resist thinned with thinner is carried out to the shape of a fog, and the film 21 of the particle of a resist is formed in the front face of a sample 20 from the spray beef fat 70. As shown in drawing 7, the irregularity resulting from the particle of a resist produces the front face of the film 21 of this resist, uneven thickness is formed locally, and there is a location which the hole has produced on the resist film 21.

[0009] Next, in the process which carries out the spray of the thinner to the resist film 21 of a sample 20 with a spray, and performs film refining, the bulb 41 of the delivery pipe 40 of a resist is closed, and the bulb 51 of the delivery pipe 50 of thinner is opened. supplying the compressed air (or nitrogen) from the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen) in this condition -- the line of only thinner -- open -- him -- the fuel spray of the particle 52 of thinner more nearly little than the spray beef fat 70 is carried out to the shape of a fog, and the film 53 of thinner is formed in the front face of the resist film 21 of a sample 20. The spreading diffusion of a resist is urged by placing fixed time, where thinner is attached to a front face. If it is left in this condition for a long time, a resist will go out by heights, but if heights are also attached enough, a minute hole is closed and resist film pressure from the first can stop refining processing, before reaching the phase where the resist film goes out. The uniform and smooth resist film which has neither a hole nor a piece on a sample front face as shown in drawing 5 by this technique can

be formed. In addition, even if the same effectiveness carries out the spray of the thinner instead of a resist after it prepares another spray head or takes out a sample from spray coating equipment end picking, it is possible.

[0010] Drawing 3 is the explanatory view showing the configuration of the membrane formation equipment of the resist film which enforced the approach of further others of the membrane formation approach of the resist film by spray coating of this invention. In resist spray coating, the membrane formation equipment of the resist film of drawing 3 applies the resist particle which contains thinner so much in the phase of the second half, and enforces a certain approach of carrying out time amount maintenance. In the example of drawing 3, two kinds of solutions which carry out a spray are prepared. One is a resist solution containing the thinner for drying slight speed, and heights not going out, either and forming them. Another is a resist solution containing many thinner with a high dilution ratio, and is a solution to which it urges that the film carries out spreading diffusion on a sample front face, including the thinner of a solvent so much. In drawing 3, the same agreement is attached to the same part as drawing 1 and drawing 2, and the explanation is omitted. In drawing 3, the delivery pipe of a resist with which 80 contains thinner, the delivery pipe of a resist with which 90 contains thinner so much, and 92 are the film of the resist which contains so much the thinner formed on the sample 20. 91 shows the particle of the resist which contains thinner so much. It connects with the spray beef fat 70 through a bulb 41, and the delivery pipe 80 of the resist containing thinner is. It connects with the spray beef fat 70 through a bulb 51, and the delivery pipe 90 of the resist which contains thinner so much is. It connects with the spray beef fat 70, and the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen) is, and is.

[0011] In the process which forms the resist film 21 in the first front face of a sample 20 with a spray, the bulb 41 of the delivery pipe 80 of the resist containing thinner is opened, and the bulb 51 of the delivery pipe 90 of the resist which contains thinner so much is closed. In this condition, by supplying the compressed air (or nitrogen) from the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen), membranes are formed by carrying out the fuel spray of the particle of the resist containing thinner to the shape of a fog, and drying slight speed in the midst of spray coating from the spray beef fat 70, and the film 21 is formed in the front face of a sample 20 of a resist particle. As shown in drawing 11, the irregularity resulting from the particle of a resist produces the front face of the film 21 of this resist, uneven thickness is formed locally, and there is a location which the hole has produced on the resist film 21. Next, in the process which carries out the spray of the resist which contains thinner in the resist film 21 of a sample 20 so much with a spray, and performs film refining, the bulb 41 of the delivery pipe 80 of the resist containing thinner is closed, and the bulb 51 of the delivery pipe 90 of the resist which contains thinner so much is opened. In this condition, by supplying the compressed air (or nitrogen) from the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen), the line of the resist which contains thinner so much serves as open, and the film 92 of a resist with which the fuel spray of the particle of the resist which contains thinner so much from the spray beef fat 70 is carried out to the shape of a fog, and it contains thinner so much on the front face of the resist film 21 of a sample 20 is formed. The spreading diffusion of a resist is urged by placing thinner fixed time, where the resist included so much is attached to a front face. If it is left in this condition for a long time, a resist will go out by heights, but if heights are also attached enough, a minute hole is closed and resist film pressure from the first can stop refining processing, before reaching the phase where the resist film goes out. The uniform and smooth resist film which has neither a hole nor a piece on a sample front face as shown in drawing 5 by this technique can be formed. In addition, even if the same effectiveness carries out the spray of the high dilution ratio resist after it prepares another spray head or takes out a sample from spray coating equipment end picking, it is possible.

[0012] Drawing 4 is the explanatory view showing the configuration of the membrane formation equipment of the resist film which enforced the approach of further others of the membrane formation approach of the resist film by spray coating of this invention. In resist spray coating, although the membrane formation equipment of the resist film of drawing 4 uses the same resist diluted solution as usual in the phase of membrane formation of the resist film, by making temperature of a sample low in the phase in the second half of membrane formation of the resist film, it makes the rate of drying of a

solvent late, and enforces the approach of carrying out time amount maintenance which exists without carrying out spray coating and doing anything as it is. In the example of drawing 4, the number of the solutions which carry out a spray is one. In drawing 4, the same agreement is attached to the same part as drawing 1, drawing 2, and drawing 3, and the explanation is omitted. In drawing 4, 60 is the delivery pipe of the compressed air (or nitrogen). 70 is spray beef fat. The heater at which 100 heats a sample 20, and 110 are temperature controllers which adjust the power supplied to a heater 100 and adjust the temperature of a heater. It connects with the spray beef fat 70, and the delivery pipe 40 of the resist containing thinner is, and is. It connects with the spray beef fat 70, and the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen) is, and is. The sample 20 is installed so that it may be heated during membrane formation of the resist film at a heater 100.

[0013] At first, the resist film 21 is formed in the front face of a sample 20 with a spray. In this condition, by supplying the compressed air (or nitrogen) from the delivery pipe 60 of the compressed air (or nitrogen), the fuel spray of the particle of the resist which contains thinner from the spray beef fat 70 is carried out to the shape of a fog, membranes are formed by heating a sample 20 at a heater 100 in the midst of spray coating, and making it dry, and the film 21 of the particle of a resist is formed in the front face of a sample 20. As shown in drawing 11, the irregularity resulting from the particle of a resist produces the front face of the film 21 of this resist, uneven thickness is formed locally, and there is a location which the hole has produced on the resist film 21. Next, in the phase of a process of performing film refining of membrane formation of the resist film 21 of a sample 20, setting out of the temperature controller 110 which adjusts the temperature of a heater 100 is changed, the power supplied to a heater 100 is adjusted, and laying temperature of a sample is made low. A rate of drying becomes slow because the laying temperature of a sample falls, and even if it performs the same spray coating as a front, it becomes the ambient atmosphere which contains thinner so much. Film refining is performed almost simultaneously with membrane formation. The spreading diffusion of a resist is urged by placing fixed time in this condition. If it is left in this condition for a long time, a resist will go out by heights, but if heights are also attached enough, a minute hole is closed and resist film pressure from the first can stop refining processing, before reaching the phase where the resist film goes out. The uniform and smooth resist film which has neither a hole nor a piece on a sample front face as shown in drawing 5 by this technique can be formed.

[0014]

[Effect of the Invention] The membrane formation equipment of the resist film which carried the membrane formation approach of the resist film and this by spray coating of this invention out so that clearly from the above explanation After forming membranes by spray coating on a sample with a spacial configuration, The approach of putting a sample time being in the ambient atmosphere included so much about a thinner steam, and urging the spreading diffusion of a resist agent, The approach of urging the spreading diffusion of a resist agent by newly applying a resist solution with a slow rate of drying, and placing a sample a certain time on the film of a sample, After forming the film by spray coating on the sample heated at the heater which heats a sample, By performing treatment to which the spreading diffusion of various kinds of resist agents, such as the approach of carrying out spray coating further on the conditions to which sample laying temperature was low stopped and desiccation became slow, and urging the spreading diffusion of a resist agent, is urged The local ununiformity of the minute hole included in the resist film of a sample or thickness can be corrected, equalization of thickness can be attained, and film refining can be performed. for this reason, with the membrane formation equipment of the resist film which carried the membrane formation approach of the resist film and this by spray coating of this invention out Even if it is the poor membraneous quality which many holes formed of spray coating are vacant, and cannot be used for lithography processing The conditions of spray coating can be widely chosen according to an application, without making an issue of some hole generation, since membraneous quality can be improved and it can be made the thing in which the activity to lithography processing is possible and which is smooth and a piece does not have, either by refining processing by the after process.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the membrane formation equipment of the resist film which carried the membrane formation approach of the resist film and this by spray coating out. The membrane formation equipment of the resist film which carried the membrane formation approach of the resist film and this by spray coating of this invention out aims at correcting the local ununiformity of the minute hole included in the resist film which formed membranes by spray coating on the sample with a spacial configuration, or thickness, and attaining equalization of thickness.

[0002]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The membrane formation approach of the resist film characterized by correcting the local ununiformity of the minute hole included in the resist film which formed membranes by performing treatment which places fixed time and stimulates the spreading diffusion of the resist agent of a sample on a sample with a spacial configuration after forming membranes by spray coating, or thickness, attaining equalization of thickness, and performing film refining.

[Claim 2] The membrane formation approach of the resist film characterized by correcting the local ununiformity of the minute hole included in the resist film which formed membranes by placing a sample time being in the ambient atmosphere included so much about a thinner steam, and urging the spreading diffusion of a resist agent after forming membranes by spray coating on a sample with a spacial configuration, or thickness, attaining equalization of thickness, and performing film refining.

[Claim 3] After forming membranes by spray coating on a sample with a spacial configuration, a resist solution with a slow rate of drying is newly applied on the film of a sample. The membrane formation approach of the resist film characterized by correcting the local ununiformity of the minute hole which stimulates the spreading diffusion of a resist agent by placing the sample which applied the resist solution with a slow rate of drying fixed time, and is included in the resist film which formed membranes, or thickness, attaining equalization of thickness, and performing film refining.

[Claim 4] Membrane formation equipment of the resist film which obtained the film which possesses a means to form membranes by spray coating on a sample with a spacial configuration, and the means, in which place the film formed of spray coating on the sample fixed time, and a resist agent carries out spreading diffusion, corrects the local ununiformity of the minute hole included in the resist film, or thickness, and does not have a defect.

[Claim 5] Membrane-formation equipment of the resist film which obtained the film which possesses a means form membranes by spray coating on a sample with a spacial configuration, and a means place the film formed by spray coating for a thinner steam fixed time into the ambient atmosphere included so much, and urge the spreading diffusion of a resist agent on said sample, corrects the local ununiformity of the minute hole included in the resist film, or thickness, and does not have a defect.

[Claim 6] Membrane-formation equipment of the resist film which obtained the film which possesses a means newly apply a resist solution with a slow rate of drying, place a certain time on a means form membranes by spray coating on a sample with a spacial configuration, and the film formed by spray coating on said sample, and urge the spreading diffusion of a resist agent, corrects the local ununiformity of the minute hole included in the resist film, or thickness, and does not have a defect.

[Claim 7] The heating means of a sample which can change whenever [stoving temperature / of a sample], A means to form membranes by spray coating on a sample with a spacial configuration, After forming the film by spray coating on the sample heated to fixed temperature with the heating means of a sample, make laying temperature of a sample low and desiccation of a solvent is made late. Membrane formation equipment of the resist film which obtained the film which possesses the means which carries out spreading diffusion of the resist agent by carrying out spray coating, corrects the local ununiformity

of the minute hole included in the resist film, or thickness, and does not have a defect.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-236799

(P2003-236799A)

(43) 公開日 平成15年8月26日 (2003.8.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁷ (参考)
B 8 1 C 1/00		B 8 1 C 1/00	2 H 0 9 6
B 0 5 B 7/04		B 0 5 B 7/04	4 D 0 7 5
B 0 5 C 9/12		B 0 5 C 9/12	4 F 0 3 3
B 0 5 D 1/02		B 0 5 D 1/02	Z 4 F 0 4 2
G 0 3 F 7/26	5 1 1	G 0 3 F 7/26	5 1 1 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-42703(P2002-42703)

(22) 出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(71) 出願人 500194865

佐々木 実

宮城県仙台市青葉区貝が森6丁目3番3号

(71) 出願人 598025636

羽根 一博

宮城県仙台市青葉区中山9丁目21番5号

(72) 発明者 佐々木 実

宮城県仙台市青葉区貝が森6丁目3番3号

(72) 発明者 羽根一博

宮城県仙台市青葉区中山9丁目21番5号

(74) 代理人 100066924

弁理士 小沢 信助

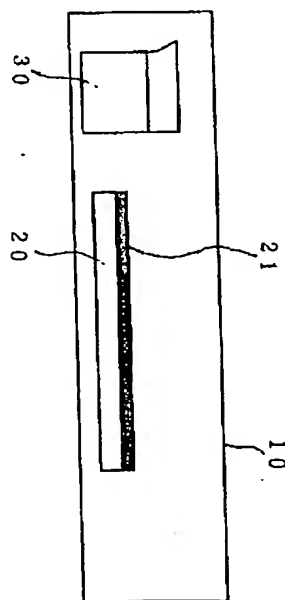
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法とこれを実施したレジスト膜の成膜装置

(57) 【要約】

【課題】 スプレーコーティングによって立体構造を持つサンプル上に形成されるレジスト膜には、凸部での切れは生じていないが多数の穴が空いており、そのままフォトリソグラフィの後工程に利用できない膜質となる問題が多々生じる。サンプルが大面積化したり、凹凸が深く急峻で狭い構造を含むようになると、切れも穴も生じない状態でレジストを塗ることは困難になる。

【解決手段】 本発明は、立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜した後、一定時間置いてサンプル上のレジスト剤の拡散移動を促す処置を実行することによって、サンプルのレジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正してリソグラフィ加工への使用を可能にしたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜した後、一定時間置いてサンプルのレジスト剤の拡散移動を促す処置を実行することによって、成膜したレジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して膜厚の均一化を図り膜改質を行うようにしたことを特徴とするレジスト膜の成膜方法。

【請求項2】立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜した後、サンプルをシンナー蒸気を多量に含む雰囲気中にある時間置いてレジスト剤の拡散移動を促すことによって、成膜したレジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して膜厚の均一化を図り膜改質を行うようにしたことを特徴とするレジスト膜の成膜方法。

【請求項3】立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜した後、サンプルの膜上に新たに乾燥速度の遅いレジスト溶液を塗布して、乾燥速度の遅いレジスト溶液を塗布したサンプルを一定時間置くことでレジスト剤の拡散移動を促し、成膜したレジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して膜厚の均一化を図り膜改質を行うようにしたことを特徴とするレジスト膜の成膜方法。

【請求項4】立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜する手段、サンプル上にスプレーコーティングにより形成された膜を一定時間置いてレジスト剤の拡散移動する手段、とを具備し、レジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して欠陥の無い膜を得るようにしたレジスト膜の成膜装置。

【請求項5】立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜する手段、前記サンプル上にスプレーコーティングにより成膜された膜をシンナー蒸気を多量に含む雰囲気中に一定時間置いてレジスト剤の拡散移動を促す手段、とを具備し、レジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して欠陥の無い膜を得るようにしたレジスト膜の成膜装置。

【請求項6】立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜する手段、前記サンプル上にスプレーコーティングにより成膜された膜上に、新たに乾燥速度の遅いレジスト溶液を塗布して、ある時間置いてレジスト剤の拡散移動を促す手段、とを具備し、レジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して欠陥の無い膜を得るようにしたレジスト膜の成膜装置。

【請求項7】サンプルの加熱温度を変化させることが可能なサンプルの加熱手段、立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜する手段、サンプルの加熱手段により一定の温度に加熱したサンプル上にスプレーコーティングにより膜を形成した後、サンプルの設定温度を低くして溶媒の乾燥を遅くして、スプレーコーティングすることでレジスト剤を拡散移動する手段、とを具備し、レジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所

的な不均一を修正して欠陥の無い膜を得るようにしたレジスト膜の成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法とこれを実施したレジスト膜の成膜装置に関する。本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法とこれを実施したレジスト膜の成膜装置は、立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜したレジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して膜厚の均一化を図ることを目的としたものである。

【0002】

【従来の技術】半導体微細加工技術はSiウェーハのような平面を基本的に対象としているのに対し、マイクロマシニングは深い凹凸を持ったより立体的な構造が製作できるように発展している。高機能なデバイスを実現するにはエッチングによって平面から作り出す深い構造だけでなく、複雑な凹凸を持った立体構造が求められる。例えば、光システムを集積化する際には、立体構造の中に光が通る光路を確保した上で素子を配置する必要がある。立体構造を持つサンプルを加工する際の最初で最大の問題は、レジストの成膜である。すなわち、深い凹凸があっても、任意の形状のパターン転写を実現できるような薄く、切れのない、均一なレジスト膜をサンプル表面に成膜する必要がある。フォトリソグラフィは多くの実績ある高度に発展した技術であり、加工歪が少なく、一括で大量生産が可能という機械加工には無い長所もっている。そのレジストの成膜に広く使用されているスピンコート法は、平面状のウェーハに遠心力と粘性力のバランスによって均一な膜を得るようにしている。サンプルの凹凸は表面に対するこれら2つの力の方向を変えてしまうため、スピンコート法を適応しても形状に依存して膜厚が変化し、凸部ではレジスト膜に切れが生じ、凹部ではレジスト溜りが生じる。このためにスピンコート法は立体的な形状を持つワークには運用できず、この加工技術を適用できるのはほぼ平面形状をもつサンプルに限られていた。

【0003】これを回避するために現在検討されつつあるのがスプレーコーティングで、レジストを微粒子の形でサンプル表面上に運びレジスト膜を形成する方法である。スプレーコーティングは、図6に示すように、スプレーヘッド70に、レジストの供給パイプ40よりシンナーを含むレジストを、又圧縮空気の供給パイプ60より圧縮空気を供給することにより、スプレーヘッド70よりシンナーを含むレジストの粒子が霧状に噴霧され、サンプル20の表面にレジスト粒子が堆積して膜される。スプレーコーティングにより形成されたレジストの膜の表面の写真を図7に示す。図7の写真は水平面でのレジスト膜の状態である。この条件では水平面のフラットな

部分で穴が多数空いた膜しか得られない。逆に、平面部分で穴が空かないように条件を決めると、壁面において穴やコーナ部でレジストが付かない状況に陥る場合がある。スプレーコーティングではレジスト材は微粒子の形でサンプル表面上付着するために、スプレーコーティング直後のレジスト膜の表面の状態は図7に示すようにレジスト微粒子のランダムな付着に起因する凹凸が生じ、局所的に不均一な膜厚が形成され膜中に穴が生じることがある。レジストの量を多くすれば、膜中に穴が生じる確率は減少するが、レジスト膜のいたずらな厚膜化は露光・現像条件のむらの原因となりオーバー露光の条件にせざるをえず、転写できるパターン幅を太くしたり、また複数回に分けて重ね塗りした膜同士の密着力が弱いために現像中に流れてしわを生じてしまう。スプレーコーティングは基本的に非平衡の状態を利用するため、安定性や再現性のコントロールが困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】立体構造を持つサンプル上に、スプレーコーティングによって形成されたレジスト膜には、レジストの微粒子に起因する凹凸が生じ、局所的に不均一な膜厚が形成され膜中に穴が生じることもあるため、そのままではフォトリソグラフィ加工に利用できない。特に、サンプルが大面積化したり、凹凸が深く急峻で狭い構造を含むようになると、切れも穴も生じないようにレジストを塗ることは困難になる。このため、立体構造を持つサンプル上に、レジスト膜をリソグラフィが可能なまでに安定に形成する技術の実現が求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜した後、ある時間置いてサンプル上のレジスト剤の拡散移動を促す処置を実行することによって、サンプルのレジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して膜厚の均一化を図り膜改質を行うようにしたレジスト膜の成膜方法とこれを実施したレジスト膜の成膜装置を実現することにより、問題を解決したものである。本発明のサンプル上のレジスト剤の拡散移動を促す処置としては、サンプルをシンナー蒸気を多量に含む雰囲気中にある時間置いてレジスト剤の拡散移動を促す方法、サンプルの膜上に新たに乾燥速度の遅いレジスト溶液を塗布してサンプルをある時間置くことでレジスト剤の拡散移動を促す方法、サンプルの設定温度を低く抑え乾燥が遅くなった条件で更にサンプル上にスプレーコーティングにより膜を形成してレジスト剤の拡散移動を促す方法、等の各種の方法が行われる。本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法とこれを実施したレジスト膜の成膜装置では、リソグラフィ加工に利用できないようなレジストの膜質であっても、後処理によって膜質を改善してリソグラフィ加工への使用を可能にす

ることが出来る。

【0006】

【発明の実施の形態】図1は、本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法を実施したレジスト膜の成膜装置の一実施例の構成を示した説明図である。図1において、10は密閉可能な容器である。20はスプレーコーティングによってレジスト膜を付けられたサンプルである。21はサンプル20の表面に形成されたレジスト膜である。サンプル20のレジスト膜21は、図6に示す従来のスプレーコーティングにより形成されたものである。レジスト膜21の表面は、図7に示すようにレジストの微粒子に起因する凹凸が生じ、局所的に不均一な膜厚が形成されており、レジスト膜に穴が生じている場所がある。30はレジスト用のシンナーを入れた小瓶である。スプレーコーティングによってレジスト膜を付けられたサンプル20は、レジスト膜をブリーキングする前に、容器10内にレジストの溶剤であるシンナーを入れた小瓶30と一緒に数時間保持される。この結果、サンプル20のレジスト膜21は、小瓶30から出るシンナーの蒸気によって、容器10内のシンナー蒸気圧と共にレジストの流動性が高められる。

【0007】この作用によってサンプル20のスプレーコーティングで形成された局所的に不均一な膜厚を持つレジスト膜21は、レジストの流動性が高められることにより、表面張力や拡散の効果でサンプル表面上を流れる。この動きは非常に遅いものである。これにより、サンプル20上のレジストが局所的に過剰に付いた部分から欠乏している穴の部分に、レジストを拡散移動させて膜改質が行われる。サンプル20を長時間この状態で放置するとレジストは凸部で切れてしまうが、もともとのレジスト膜が凸部でも十分付いていると、レジスト膜が切れる段階に至る前に微小な穴は塞がり改質処理を止めることが出来る。この手法によりサンプル表面上に穴や切れを持たない、均一で滑らかなレジスト膜を形成することができる。図1の実施例の、スプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法を実施して改質処理を行ったレジスト膜の表面の写真を図5に示す。図5の写真は、図6に示す従来のスプレーコーティングにより形成された膜を2時間シンナー雰囲気中に保持して得た膜である。倍率は同じである。図5のレジスト膜と図7のレジスト膜とを比較するとレジスト膜の改質がおこなわれたことが明らかで、図7で見られた穴が全て塞がっている。この膜をブリーキングしてパターンニングに利用することが可能である。

【0008】図2は、本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法の他の方法を実施したレジスト膜の成膜装置の構成を示す説明図である。図2のレジスト膜の成膜装置は、レジストの成膜が終了してから、シンナーのみをサンプル表面にスプレーして保持する方法を実施したものである。図2において、図1と同一の部分

に同一の符号を付けてその説明を省略する。図2において、40はレジストの供給パイプ、50はシンナーの供給パイプ、60は圧縮空気（又は窒素）の供給パイプである。41、51はバルブである。70はスプレーヘッドである。53はサンプル20上に形成されたシンナーの膜である。52はシンナー粒子を示す。レジストの供給パイプ40はバルブ41を介してスプレーヘッド70に接続されている。シンナーの供給パイプ50はバルブ51を介してスプレーヘッド70に接続されている。圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60はスプレーヘッド70に接続されている。最初の、サンプル20の表面にスプレーによりレジスト膜21を形成する工程においては、レジストの供給パイプ40のバルブ41が開かれ、シンナーの供給パイプ50のバルブ51はシンナーによってレジスト溶液を所定の割合で薄める量供給するような比率で開かれている。又は、供給するレジストを元々シンナーで薄めておいてバルブ51は閉じていても良い。この状態において、圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60より圧縮空気（又は窒素）を供給することにより、スプレーヘッド70よりシンナーによって薄めたレジストの粒子が霧状に噴霧されサンプル20の表面にレジストの粒子の膜21が形成される。このレジストの膜21の表面は図7に示すようにレジストの微粒子に起因する凹凸が生じ、局所的に不均一な膜厚が形成されており、レジスト膜21に穴が生じている場所がある。

【0009】次に、サンプル20のレジスト膜21にスプレーによりシンナーをスプレーして膜改質を行う工程においては、レジストの供給パイプ40のバルブ41が閉じられ、シンナーの供給パイプ50のバルブ51が開かれる。この状態において、圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60より圧縮空気（又は窒素）を供給することにより、シンナーのみのラインが開かれスプレーヘッド70より少量のシンナーの粒子52が霧状に噴霧されサンプル20のレジスト膜21の表面にシンナーの膜53が形成される。シンナーが表面に付いた状態で一定時間置くことでレジストの拡散移動を促す。長時間この状態で放置するとレジストは凸部で切れてしまうが、もともとのレジスト膜圧が凸部でも十分付いていると、レジスト膜が切れる段階に至る前に微小な穴は塞がり、改質処理を止めることができる。この手法で図5に示すようなサンプル表面上に穴や切れを持たない、均一で滑らかなレジスト膜を形成することができる。尚、同じ効果は別のスプレーヘッドを用意したり、サンプルをスプレーコーティング装置から一端取り出した後にレジストの代わりにシンナーをスプレーしても可能である。

【0010】図3は、本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法の更に他の方法を実施したレジスト膜の成膜装置の構成を示す説明図である。図3のレジスト膜の成膜装置は、レジストスプレーコーティングにおいて、後半の段階でシンナーを多量に含むレジスト微

粒子を塗布しておき、ある時間保持する方法を実施したものである。図3の実施例では、スプレーする溶液を2種類用意する。一つは、速めに乾燥させて凸部でも切れなく成膜するためのシンナーを含むレジスト溶液である。もう一つは、高い希釈率を持つシンナーを多く含むレジスト溶液で、溶媒のシンナーを多量に含んでサンプル表面上で膜が拡散移動するのを促す溶液である。図3において、図1、図2と同一の部分に同一の符号を付けてその説明を省略する。図3において、80はシンナーを含むレジストの供給パイプ、90はシンナーを多量に含むレジストの供給パイプ、92はサンプル20上に形成されたシンナーを多量に含むレジストの膜である。91はシンナーを多量に含むレジストの粒子を示す。シンナーを含むレジストの供給パイプ80はバルブ41を介してスプレーヘッド70に接続されている。シンナーを多量に含むレジストの供給パイプ90はバルブ51を介してスプレーヘッド70に接続されている。圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60はスプレーヘッド70に接続されている。

【0011】最初の、サンプル20の表面にスプレーによりレジスト膜21を形成する工程においては、シンナーを含むレジストの供給パイプ80のバルブ41が開かれ、シンナーを多量に含むレジストの供給パイプ90のバルブ51は閉じられている。この状態において、圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60より圧縮空気（又は窒素）を供給することにより、スプレーヘッド70よりシンナーを含むレジストの粒子が霧状に噴霧されスプレーコーティングの最中に速めに乾燥させることにより成膜し、サンプル20の表面にレジスト粒子によって膜21が形成される。このレジストの膜21の表面は図11に示すようにレジストの微粒子に起因する凹凸が生じ、局所的に不均一な膜厚が形成されており、レジスト膜21に穴が生じている場所がある。次に、サンプル20のレジスト膜21にスプレーによりシンナーを多量に含むレジストをスプレーして膜改質を行う工程においては、シンナーを含むレジストの供給パイプ80のバルブ41が閉じられ、シンナーを多量に含むレジストの供給パイプ90のバルブ51が開かれる。この状態において、圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60より圧縮空気（又は窒素）を供給することにより、シンナーを多量に含むレジストのラインがopenとなりスプレーヘッド70よりシンナーを多量に含むレジストの粒子が霧状に噴霧されサンプル20のレジスト膜21の表面にシンナーを多量に含むレジストの膜92が形成される。シンナーを多量に含むレジストが表面に付いた状態で一定時間置くことでレジストの拡散移動を促す。長時間この状態で放置するとレジストは凸部で切れてしまうが、もともとのレジスト膜圧が凸部でも十分付いていると、レジスト膜が切れる段階に至る前に微小な穴は塞がり、改質処理を止めることができる。この手法で図5に示すようなサンプル表

面上に穴や切れを持たない、均一で滑らかなレジスト膜を形成することができる。尚、同様の効果は別のスプレーヘッドを用意したり、サンプルをスプレーコーティング装置から一端取り出した後に高希釈率レジストをスプレーしても可能である。

【0012】図4は、本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法の更に他の方法を実施したレジスト膜の成膜装置の構成を示す説明図である。図4のレジスト膜の成膜装置は、レジストスプレーコーティングにおいて、レジスト膜の成膜の段階では従来と同様のレジスト希釈溶液を利用するが、レジスト膜の成膜の後半の段階でサンプルの温度を低くすることによって、溶媒の乾燥速度を遅くしてスプレーコーティングし、そのまま何もせずにある時間保持する方法を実施したものである。図4の実施例では、スプレーする溶液は1種類である。図4において、図1、図2、図3と同一の部分に同一の符号を付けてその説明を省略する。図4において、60は圧縮空気（又は窒素）の供給パイプである。70はスプレーヘッドである。100はサンプル20を加熱するヒーター、110はヒーター100に供給する電力を調整しヒーターの温度を調整する温度コントローラーである。シンナーを含むレジストの供給パイプ40はスプレーヘッド70に接続されいる。圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60はスプレーヘッド70に接続されいる。サンプル20はヒーター100によりレジスト膜の成膜中加熱されるように設置されている。

【0013】最初、サンプル20の表面にスプレーによりレジスト膜21を形成する。この状態において、圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ60より圧縮空気（又は窒素）を供給することにより、スプレーヘッド70よりシンナーを含むレジストの粒子が霧状に噴霧されスプレーコーティングの最中にサンプル20をヒーター100により加熱して乾燥させることにより成膜し、サンプル20の表面にレジストの粒子の膜21が形成される。このレジストの膜21の表面は図11に示すようにレジストの微粒子に起因する凹凸が生じ、局所的に不均一な膜厚が形成されており、レジスト膜21に穴が生じている場所がある。次に、サンプル20のレジスト膜21の成膜の膜改質を行う工程の段階では、ヒーター100の温度を調整する温度コントローラー110の設定を変更して、ヒーター100に供給する電力を調整してサンプルの設定温度を低くする。サンプルの設定温度が下がると乾燥速度が遅くなり、前と同様のスプレーコーティングを行ってもシンナーを多量に含む雰囲気となる。成膜とはほぼ同時に膜改質を行う。この状態で一定時間置くことでレジストの拡散移動を促す。長時間この状態で放置するとレジストは凸部で切れてしまうが、もとのレジスト膜圧が凸部でも十分付いていると、レジスト膜が切れる段階に至る前に微小な穴は塞がり、改質処理を止めることができる。この手法で図5に示すようなサン

ブル表面上に穴や切れを持たない、均一で滑らかなレジスト膜を形成することができる。

【0014】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法とこれを実施したレジスト膜の成膜装置は、立体構造を持つサンプル上にスプレーコーティングにより成膜した後、サンプルをシンナー蒸気を多量に含む雰囲気中にある時間置いてレジスト剤の拡散移動を促す方法、サンプルの膜上に新たに乾燥速度の遅いレジスト溶液を塗布してサンプルをある時間置くことでレジスト剤の拡散移動を促す方法、サンプルを加熱するヒーターにより加熱したサンプル上にスプレーコーティングにより膜を形成した後、サンプル設定温度を低く抑えて乾燥が遅くなった条件で更にスプレーコーティングを行いレジスト剤の拡散移動を促す方法、等の各種のレジスト剤の拡散移動を促す処置を実行することによって、サンプルのレジスト膜に含まれる微小な穴や膜厚の局所的な不均一を修正して膜厚の均一化を図り膜改質を行うことが出来る。このため、本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法とこれを実施したレジスト膜の成膜装置では、スプレーコーティングにより形成された穴が多数空いており、リソグラフィ加工に利用できないような貧弱な膜質であっても、後工程による改質処理によって膜質を改善してリソグラフィ加工への使用が可能な滑らかで切れも無いものにすることが出来るので多少の穴生成を問題にすること無く、スプレーコーティングの条件を用途に合わせて広く選ぶことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法を実施したレジスト膜の成膜装置の一実施例の構成を示した説明図である。

【図2】 本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法の他の方法を実施したレジスト膜の成膜装置の構成を示す説明図である。

【図3】 本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法の更に他の方法を実施したレジスト膜の成膜装置の構成を示す説明図である。

【図4】 本発明のスプレーコーティングによるレジスト膜の成膜方法の更に他の方法を実施したレジスト膜の成膜装置の構成を示す説明図である。

【図5】 従来のスプレーコーティングにより形成されたレジスト膜に対して本発明により改質処理を行ったレジスト膜の表面の写真示す。

【図6】 従来のスプレーコーティングによるレジスト膜を形成する方法を説明した図である。

【図7】 従来のスプレーコーティングにより形成されたレジストの膜の表面の写真を示す。

【符号の説明】

10・・・密閉可能な容器、

9

20・・・スプレーコーティングによってレジスト膜を付けられたサンプル、

21・・・サンプル20の表面に形成されたレジスト膜、

30・・・レジストのシンナーを入れた小瓶、

40・・・レジストの供給パイプ、

41, 51・・・バルブ、

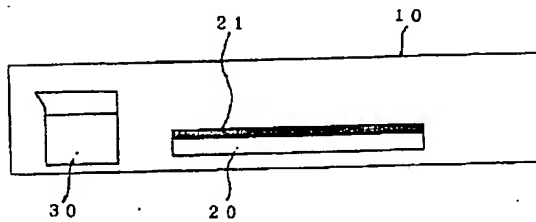
50・・・シンナーの供給パイプ、

52・・・シンナー粒子、

53・・・サンプル表面に付いたシンナーの膜、

*10

【図1】



10

*60・・・圧縮空気（又は窒素）の供給パイプ、

70・・・スプレーヘッド、

80・・・シンナーを含むレジストの供給パイプ、

90・・・シンナーを多量に含むレジストの供給パイプ

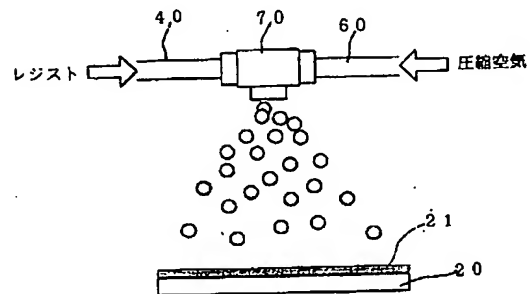
91・・・シンナーを多量に含むレジストの粒子、

92・・・シンナーを多量に含むレジストの膜、

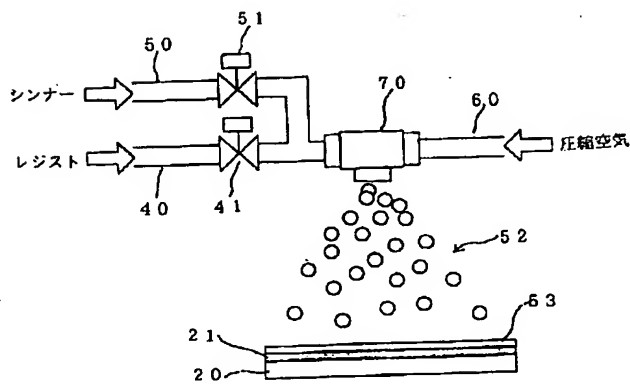
100・・・サンプル20を加熱するヒーター、

110・・・ヒーターに供給する電力を調整しヒーターの温度を調整する温度コントローラー

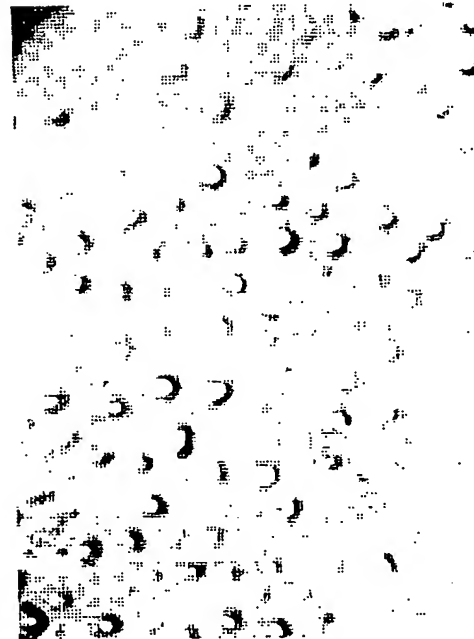
【図6】



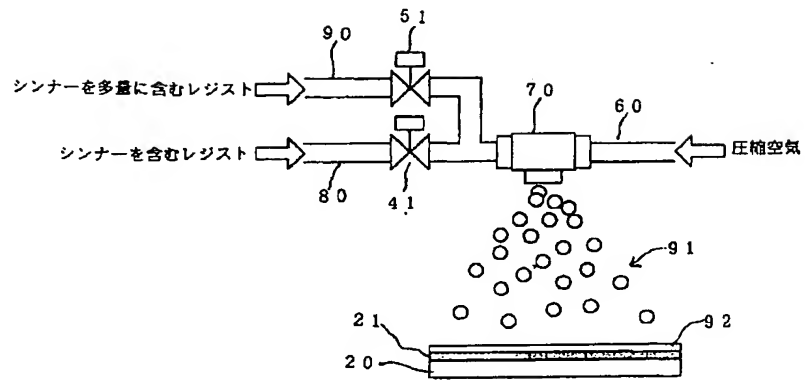
【図2】



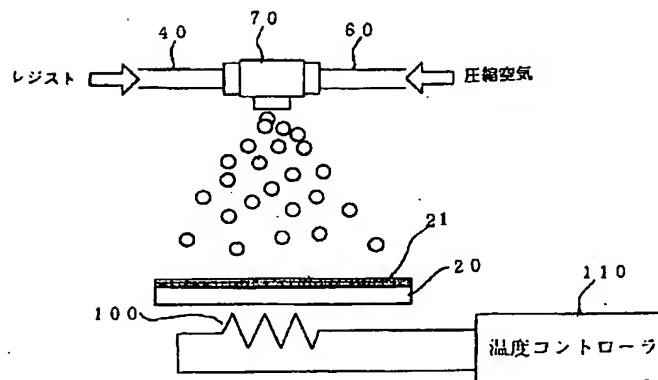
【図7】



【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマード (参考)
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 6 4 Z

F ターム (参考) 2H096 AA30 CA20 KA02 KA30 LA30
 4D075 AA01 BB69Z BB92Z CA48
 DA06 DB14 DC22 EA07 EA45
 4F033 QA01 QB02Y QB03X QB12Y
 QB17 QC02 QD02 QD16 QE21
 4F042 AA02 AA07 AB00 BA27 DD31
 5F046 JA22 JA27 NA09